

Rec'd PCT/PTO 10 SEP 2004

PCT/JP 03/02824

日本特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

24.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月11日

出願番号

Application Number:

特願2002-065566

[ST.10/C]:

[JP2002-065566]

出願人

Applicant(s):

株式会社日本触媒

REC'D 16 MAY 2003

WIPO PCT

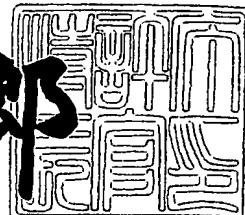
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17(h) OR (b)

2003年 4月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024301

Best Available Copy

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 K0008636  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C02F 1/00  
 【発明の名称】 排水の処理方法  
 【請求項の数】 2  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内  
   【氏名】 橋本 高明  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内  
   【氏名】 宮▲崎▼ 邦典  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内  
   【氏名】 三宅 純一  
 【発明者】  
   【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内  
   【氏名】 石井 徹  
 【特許出願人】  
   【識別番号】 000004628  
   【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
   【氏名又は名称】 株式会社日本触媒  
   【代表者】 柳田 浩  
 【手数料の表示】  
   【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排水の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

排水を常圧、100℃以下、酸素存在下に、破碎状、ハニカム状およびリング状の少なくとも1種の形状を有し、かつ貴金属と活性炭とを含有する触媒を用いて処理することを特徴とする排水の処理方法。

【請求項2】

請求項1記載の処理において、酸素含有ガスを用い排水と当該ガスを気液下向並流で処理することを特徴とする排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、湿式酸化による排水の処理方法に関するものであり、具体的には、排水中に低濃度で含まれる有機性、無機性の物質を高度に処理し、かつ装置自体をコンパクトにすることのできる排水の処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、排水を処理する方法としては、生物処理法、燃焼処理法、湿式酸化処理法などが広く用いられている。一般に生物処理法は、被酸化性物質の分解に長時間を要し、しかも低濃度のものしか処理できないため、排水が高濃度の場合、適切な濃度まで希釈する必要があり、これらの為に処理施設の設備面積が広大になるという欠点がある。また、余剰汚泥などの副産物が発生するため、その処理が問題となることが多い。また、燃焼処理法においては、燃料として化石燃料を用いることが多いため、資源を浪費する問題があった。

【0003】

一方、液相にて排水を浄化する湿式酸化処理法は、上記のような問題がなく優れているが、無触媒での湿式酸化処理においては、高温、高圧下の条件で反応させたり、反応時間を長くしたりする必要があり、そのために装置が大型化したり

、運転費が高くなったりすることが多かった。

#### 【0004】

そこで、反応速度を高め且つ反応条件を緩和する手段として、固体触媒を使用する触媒湿式酸化処理法が提案されている。しかしながら、従来のチタン等の金属酸化物に貴金属を組み合わせた触媒では、160℃、1MPa以上の処理条件が必要なことが多く、装置コストなどが高くなる問題があった。また、オゾンや過酸化水素等の酸化剤との併用により常圧下での処理も可能となる場合があるが、酸化剤のコストが高くつくため好ましくないものであった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来、排水中に低濃度で含まれる有機性、無機性の物質を高度に処理し、かつ装置自体をコンパクトにすることが望まれているが、通常の湿式酸化処理法では低濃度の物質を十分に処理することが困難であることが多い。本発明は当該排水を高度に処理しうる技術を提供するものである。

#### 【0006】

##### 【発明が解決するための手段】

排水を、常圧、100℃以下、酸素存在下に、破碎状、ハニカム状およびリング状の少なくとも1種の形状を有し、かつ貴金属と活性炭とを含有する触媒を用いて処理することを特徴とする排水の処理方法である。

#### 【0007】

##### 【発明の実施と形態】

本発明は、排水を、常圧、100℃以下、酸素存在下に、破碎状、ハニカム状およびリング状の少なくとも1種の形状を有し、かつ貴金属と活性炭とを含有する触媒を用いて処理することを特徴とする排水の処理方法である。

#### 【0008】

従来、100℃以下の温度かつ常圧の条件下では、反応に必要な液中の溶存酸素量が低減するため、触媒活性が大幅に低下した。したがって、常圧反応では、液中への酸素の溶解量を増加させが必要であった。本発明者らは、溶存酸素量を増加させる方法について鋭意検討した結果、温潤状態で活性炭を含有する

触媒を使用すると、「酸素が選択的に触媒に吸着され、処理活性が大幅に向ふ向上することを見出した。

また、本発明においては、溶存酸素量を増加させるために、気液を触媒層に対して下向並流で通過させることが好ましい。一般に、気液を下向並流で通過させると、液とガスとの接触効率が向上し、溶存酸素量が増加すると考えられる。しかしながら、気液を下向並流で流す場合、偏流が生じやすいため、触媒全体を有效地に使用できていない場合が多く、処理が十分に進まない場合があった。

本発明では、触媒形状が破碎状、ハニカム状およびリング状の触媒、特に好ましくは破碎状の触媒を使用することにより、触媒層全体に気液が流通し、触媒層における液の実質的な滞留時間が長くなり処理性能が大幅に向ふ向上することが見出された。これは、円柱状及び球状と比較すると、破碎状の触媒は表面が複雑な形状を有しているため、気液下向並流において触媒間の液ホールドアップ量が大幅に大きくなり、これが実質的に滞留時間を長くし、気一液一固相における触媒反応を効率的に進行させることに寄与していると考えられる。

#### 【0009】

このような効果を得るためにには、本発明における破碎状の触媒の粒度として、4～60メッシュ（ふるいの目の開き 0.250～4.750mm）のふるいを通過するものであり、更に好ましくは、4～32メッシュ（ふるいの目の開き 0.500～4.750mm）のふるいを通過した触媒を使用することである。更に、これら破碎状の触媒の充填密度は、0.15g/cc以上0.70g/cc未満であることが好まく、更に好ましくは、0.2g/cc以上0.65g/cc未満であることが好ましい。このような破碎状の触媒を用いることにより、液ホールドアップを大きくすることができ、円柱状あるいは球状の触媒では達成しえなかつた常圧下、低温域における排水処理が可能となった。

#### 【0010】

更に、破碎状の触媒を使用する場合、本発明においては、酸素含有ガスおよび排水を流通させ排水の処理を開始させるにあたり、予めガスを供給することなく触媒層全体を排水または水で十分に濡らしておくことが好ましい。触媒層を十分に濡らす方法については、特に限定されたものではなく、上部から十分な量の排

水または水を注入する方法でも良いし、下部から液を注入し触媒層全体を濡らす方法でも構わない。触媒全体を充分に濡らすことにより、排水が触媒層全体を流れやすくなり、特殊形状を有する破碎状の触媒の全領域が有効に作用するようになるため、処理性能を大幅に高めることができるものである。

## 【0011】

本発明に係るハニカムとは、通常ハニカムであれば良く、六角形、四角形、三角形の開口形を有するものが使用される。ハニカムの相当直径は、0.5mm以上15mm未満であり、好ましくは、1mm以上8mm未満である。0.5mm未満であれば、圧力損失が大きくなり、特に排水中に固体物が含有される場合には、目詰まりを生じやすくなるため長期の使用が困難となる。相当直径が15mmを超える場合には、圧力損失は小さくなり目詰まりの可能性も低くなるものの、処理性能が低くなるため好ましくない。

## 【0012】

本発明に係るリングとは、二重円筒状の構造になっているものであれば良い。リングの外径は4mm以上10mm未満、好ましくは、外径4mm以上8mm未満であり、外径が10mm以上の場合は、触媒と気液との接触効率が低下するため処理性能が低下する。外径が4mm未満の場合は、触媒強度が低くなり、長期間の安定的な処理が困難となる。一方、リングの内径は、外径の0.1倍以上0.8倍未満であり、好ましくは0.3倍以上0.7倍未満である。0.8倍以上のときは、触媒強度が低くなるため長期間安定な処理が困難である。0.1倍未満の場合は、気液と触媒との接触効率が低下するため、リング状触媒を使用する必要性がなくなるものである。

## 【0013】

本発明における排水中の処理対象物質は、本発明の処理方法により酸化および/または分解処理できる有機および/または無機の化合物であり、有機化合物、窒素化合物、硫黄化合物、さらには有機ハロゲン化合物や有機燐化合物などであっても良い。具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリ

コール、THF、フェノールなどの有機化合物；アンモニア、ヒドラジン、亜硝酸イオン、DMF、ピリジンなどの窒素化合物；チオ硫酸イオン、硫化ナトリウム、ジメチルスルホキシド、アルキルベンゼンスルホン酸塩などの硫黄化合物；過酸化水素などを挙げることができるが、その中でも特に本発明が有効に作用する物質は、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸、エタノール、酢酸、アンモニアである。

## 【0014】

本発明における排水中の処理対象物質の、排水中の濃度は、これらの合計で10mg／リットル以上120g／リットル未満、好ましくは100mg／リットル以上80g／リットル未満である。10mg／リットル未満である場合は、特に本発明に係る処理方法を用いなくとも十分処理できるものであり、120g／リットルを超える場合は、濃度が濃すぎるために、湿式酸化処理のための処理温度、供給酸素含有ガス量などの各種制御が困難になるものである。

## 【0015】

これらの処理対象物質は、水中に溶解していても懸濁物質として存在していてもよい。また、塩の形で存在していても構わない。本発明で処理される排水の種類は特に限定されず、例えば、化学プラント、半導体製造工場、食品加工設備、金属加工設備、金属メッキ設備、印刷工場、医療機関からの排水、火力発電所や原子力発電所などの発電設備からの排水、廃棄物焼却炉排水、埋立地浸出水などのダイオキシン類含有排水である場合でもよいが、好ましくは、化学プラントまたは医療機関等から排出されるホルムアルデヒド含有排水などに用いられる。

## 【0016】

本発明における湿式酸化による処理は、「酸化および／または分解」であり、例えばエタノールを酢酸にする酸化処理、酢酸を二酸化炭素と水にする酸化分解処理、酢酸を二酸化炭素とメタンにする脱炭酸分解処理、各種有機物を低分子量化する分解処理、尿素をアンモニアと二酸化炭素にする加水分解処理、アンモニアやヒドラジンを窒素ガスと水にする酸化分解処理、有機ハロゲン化合物の脱塩素処理などを包含し、排水中の有害物質を実質的に無害なものに変換することを意味する。

## 【0017】

本発明に係る酸素存在下とは、排水中に存在する酸素イオンであっても良く、また酸素分子を含有するガスを用いても良い。酸素分子を含有するガスについては、特に限定されたものではなく、純酸素ガス、酸素富化ガス、空気等でよいが、安価な空気を使用することが好ましい。また、場合によっては、これらを不活性ガスで希釈して用いることもできる。これらのガス以外にも他のプラント等から生じる酸素含有の排ガスも適宜用いることが可能である。また、酸素含有ガスに代えて、過酸化水素なども酸素源として使用することが可能である。

## 【0018】

酸素源の供給量は特に限定されず、排水中の有害物質を分解処理するのに必要な量を供給すればよい。本発明においては、排水の理論酸素量の0.2~1.5倍に相当する酸素含有ガスを供給することが推奨される。0.2倍未満の場合は、排水中の処理対象物質が十分に分解されない場合が多く、1.5倍以上の酸素含有ガスを供給する場合は、それに見合うだけの処理性能の向上は認められない場合が多い。

## 【0019】

本発明における処理温度は、100℃以下であればよいが、特に限定されたものではないが、好ましくは20℃~100℃であり、更に好ましくは、30℃~97℃である。100℃を超える場合は、液相を保持することができなくなるため好ましくない。また、20℃未満の場合は、十分に処理が進まない場合が多い。更に、ホルムアルデヒドおよび／またはメタノールを処理する場合は、20℃以上90℃未満で処理することが好ましい。90℃を超える場合は、該当物質の気相中への放散量が増加するため処理性能が低下することがある。

## 【0020】

本発明において、使用する触媒は、活性炭および貴金属を含有すれば良い。貴金属としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムおよび金から選ばれる少なくとも一種の元素を含有することが好ましい。触媒中の貴金属の含有量は、0.01質量%以上5質量%未満であり、更に好ましくは0.03質量%以上3質量%未満である。5質量%以上より多くなる場合は、有効に利用

されない貴金属が増加するだけである。貴金属が、0.01質量%未満であると排水の処理に対して有効に作用しない場合がある。なお、上記含有量は触媒全体に対しての含有量である。

#### 【0021】

また、本発明における触媒は、マンガン、ランタン、セリウム、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、ジルコニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してもよい。これらの成分を含有させることで、吸着特性が変化し、処理性能が向上する場合がある。

#### 【0022】

本発明における排水の流入速度は、触媒に対して空間速度（LHSV）で0.1～10/hrの範囲であることが好ましい。LHSVが0.1/hr未満では触媒量に対して処理効率は上昇せず、触媒コストが高くなり、好ましくない。LHSVが10/hrを越える場合は処理性能が十分でない場合が多く、好ましくない。

#### 【0023】

本発明では、触媒湿式酸化処理後の処理水に含まれる有機酸（酢酸等）やアンモニア等の被酸化性物質を、ポリアミド系複合膜などの高脱塩率を有する逆浸透膜を用いて処理することができる。このとき、逆浸透膜を透過した液は、被酸化性物質をほとんど含まない排水であり、高度処理が可能となる。一方、逆浸透膜の非透過液は、有機酸やアンモニア等の被酸化性物質を濃縮して含有するため、再度湿式酸化処理等の排水を実施することで排水の高度処理が可能となるものである。

#### 【0024】

また、本発明では、触媒湿式酸化処理後の処理水を生物処理により処理することができる。本発明の実施後においては、排水中の有害物質の多くは分解され、COD成分等もかなり低減されている。しかも、本発明に係る処理後の処理液中のCOD成分および窒素化合物等は、生物処理において非常に分解処理され易い物質である。このため、生物処理の負担が非常に小さくなるものである。

#### 【0025】

更に、本発明において、触媒湿式酸化処理した処理液、触媒湿式酸化処理後に膜処理または生物処理を行った後の処理水を、処理前の排水に混合し、希釀水として利用することができる。具体的には、処理水を循環し、処理前の排水の希釀水として用いる排水の処理方法は、本発明における好ましい実施形態の一つである。これにより、従来希釀に必要であった水を大幅に低減させることができ、より低成本な処理設備になるものである。

## 【0026】

## 【実施例】

以下に、本発明を実施例にしたがって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0027】

## (触媒A)

8～32メッシュの破碎状の活性炭担体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させた。次に、窒素雰囲気下90℃で乾燥後、水素含有ガスを用いて3時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒の白金含有量は、0.3質量%であった。

## 【0028】

## (触媒B)

32～60メッシュの破碎状の活性炭担体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させた。次に、窒素雰囲気下90℃で乾燥後、水素含有ガスを用いて3時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒の白金含有量は、0.3質量%であった。

## 【0029】

## (触媒C)

平均直径4mmφ、平均長さ6mmLのペレット状活性炭に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させた。次に、窒素雰囲気下90℃で乾燥後、水素含有ガスを用いて3時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒の白金含有量は、0.3質量%であった。

## 【0030】

## (触媒D)

触媒Aで使用したものと同一の担体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液とジルコニアゾルを含浸させた。次に、窒素雰囲気下90°Cで乾燥後、窒素雰囲気200°Cで3時間焼成し、水素含有ガスを用いて3時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒の白金含有量は0.3質量%、 $ZrO_2$ の含有量は3質量%であった。

## 【0031】

## (実施例1～2、比較例1)

図1に示した装置を使用し、下記の条件で100時間処理を行った。反応塔1は、直径26mmφ、長さ3,000mmの円筒状であり、その内部に触媒Aを1リットル充填した。処理に供した排水は、ホルムアルデヒド30g／リットル、メタノール5g／リットルを含有する排水であった。そして、処理温度を60°C、処理圧力を大気圧下とした。また、排水の供給量は、1.0リットル／h、空気の供給量は、理論酸素量の2倍量とした。また、同様の条件で、触媒Bおよび触媒Cについても、処理テストを実施した。そのときの排水のCOD(Cr)処理効率を表1に示す。尚、各処理テストにおいては、反応に先立ち排水のみを反応管上部より供給し、反応管内を満液とすることにより触媒全体を温潤させた。

## 【0032】

## 【表1】

表1

	触媒	COD(Cr)処理効率(%)
実施例1	触媒A	98
実施例2	触媒B	83
比較例1	触媒C	55

## 【0033】

## (実施例3～4)

図1に示した装置に、触媒Aを1.0リットル充填した。排水の供給量は、1.0リットル／h、空気の供給量は、理論酸素量の3倍量を供給し、表2に示す排水を各反応温度でそれぞれ処理した。そのときの排水のCOD(Cr)処理効率を表2に示す。尚、反応に先立ち排水のみを反応管上部より供給し、反応管内を

満液とすることにより触媒全体を温潤させた。

## 【0034】

## 【表2】

表2

	排水	反応温度(℃)	COD(Cr)処理効率(%)
実施例3	ギ酸 20g/リットル	60	98
実施例4	エタノール 10g/リットル	93	80

## 【0035】

## (実施例5)

図1に示した装置に、触媒Dを1.0リットル充填した。処理に供した排水は、メタノール20g/リットルを含有する排水であり、排水の供給量は、1.0リットル/h、空気の供給量は、理論酸素量の2.5倍量、反応温度 60℃で処理を行った。そのときの排水のCOD(Cr)処理効率は、97%であった。尚、反応に先立ち排水のみを反応管上部より供給し、反応管内を満液とすることにより触媒全体を温潤させた。

## 【0036】

## 【発明の効果】

本発明は、以上の様に構成されており、排水中の有機および/または無機の被酸化性物質を100℃以下、常圧の条件で、酸化および/または分解処理することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明を実施するための処理装置の一構成例を示す概略説明図である。

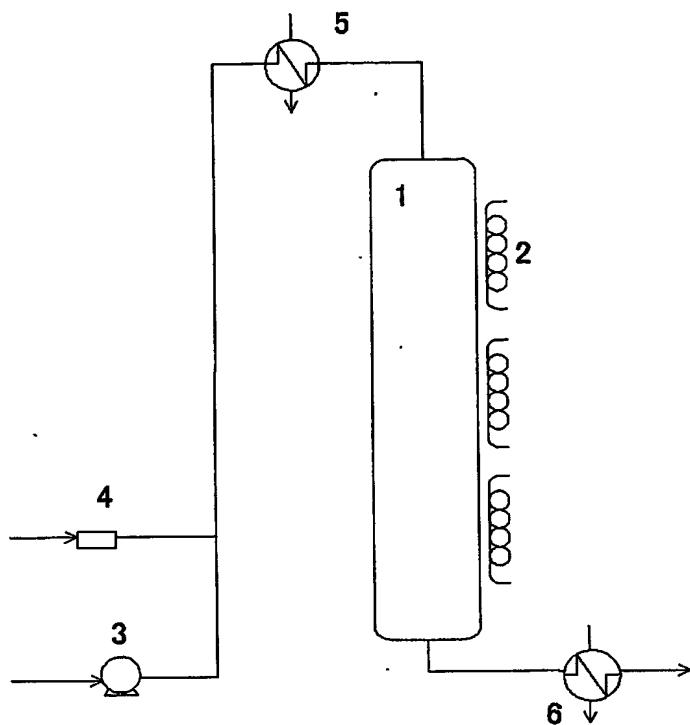
## 【符号の説明】

- 1 反応塔
- 2 電気ヒーター
- 3 排水供給ポンプ
- 4 酸素含有ガス流量計
- 5 加熱器
- 6 冷却器

特2002-065566

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【課題】

排水中に低濃度で含まれる有機性、無機性の物質を高度に処理し、かつ装置自体をコンパクトにする。通常の温式酸化処理法では低濃度の物質を十分に処理することが困難であることが多く、本発明は、当該排水を高度に処理しうる技術を提供するものである。

【解決手段】

排水を常圧、100℃以下、酸素存在下に、破碎状、ハニカム状およびリング状の少なくとも1種の形状を有し、かつ貴金属と活性炭とを含有する触媒を用いて処理することを特徴とする排水の処理方法である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-065566
受付番号	50200336678
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 3月11日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏名 株式会社日本触媒